



(19)

(11) Publication number:

0

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 63231956

(51) Intl. Cl.: C08L 83/12 C08G 77/46 C08
1/22

(22) Application date: 16.09.88

(30) Priority: (43) Date of application publication: 20.03.90 (84) Designated contracting states:	(71) Applicant: TORAY DOW CORNIN CO LTD (72) Inventor: NAKAMURA TAKASHI OYANAGI MITSUYUKI (74) Representative:
---	--

(54) IONICALLY CONDUCTIVE MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a conductive material suitable as a solid state electrolyte of an electronic device such as a battery or a display element by dispersing a specified metallic ion in a specified crosslinked copolymer.

CONSTITUTION: 0.5-20 pts.wt. salt (A) of a metal of Group I or II of the periodic table is added to 100 pts.wt. mixture of an organopolysiloxane (B) having at least two carboxylated hydrocarbon groups in the molecule with a polyoxyalkylene (C) having at least two hydroxyl groups in the molecule, such as one of the formula HO-(R1O)_n-H (wherein R1 is an alkylene; and n is 1-100) or a polyoxyalkylene (C) having a hydroxyl group on one end of the formula HO-(R2O)_m-R3 (wherein R2 is an alkylene; R3 is an alkyl or an

aryl; and m is 1-100) in a molar ratio of the carboxyl groups of component B to the hydroxyl groups of component C of (1:10)-(10:1). The resulting mixture is reacted by heating in the presence of an esterification catalyst to disperse component A in a crosslinked copolymer comprising components B and C.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio



(19)

(11) Publication number: 0

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 63231956

(51) Intl. Cl.: C08L 83/12 C08G 77/46 C08
1/22

(22) Application date: 16.09.88

<p>(30) Priority:</p> <p>(43) Date of application publication: 20.03.90</p> <p>(84) Designated contracting states:</p>	<p>(71) Applicant: TORAY DOW CORNIN CO LTD</p> <p>(72) Inventor: NAKAMURA TAKASHI OYANAGI MITSUYUKI</p> <p>(74) Representative:</p>
--	---

(54) IONICALLY CONDUCTIVE MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a conductive material suitable as a solid state electrolyte of an electronic device such as a battery or a display element by dispersing a specified metallic ion in a specified crosslinked copolymer.

CONSTITUTION: 0.5-20 pts.wt. salt (A) of a metal of Group I or II of the periodic table is added to 100 pts.wt. mixture of an organopolysiloxane (B) having at least two carboxylated hydrocarbon groups in the molecule with a polyoxyalkylene (C) having at least two hydroxyl groups in the molecule, such as one of the formula HO-(R1O)*n*-H (wherein R1 is an alkylene; and *n* is 1-100) or a polyoxyalkylene (C) having a hydroxyl group on one end of the formula HO-(R2O)*m*-R3 (wherein R2 is an alkylene; R3 is an alkyl or an

aryl; and m is 1-100) in a molar ratio of the carboxyl groups of component B to the hydroxyl groups of component C of (1:10)-(10:1). The resulting mixture is reacted by heating in the presence of an esterification catalyst to disperse component A in a crosslinked copolymer comprising components B and C.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平2-80462

⑫ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)3月20日

C 08 L 83/12
C 08 G 77/46
C 08 K 3/00
H 01 B 1/22LRV 6609-4J
NUL 6609-4J
Z 7364-5G

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全10頁)

⑭ 発明の名称 イオン導電性材料およびその製造方法

⑮ 特 願 昭63-231956

⑯ 出 願 昭63(1988)9月16日

⑰ 発 明 者 中 村 隆 司 千葉県市原市有秋台西1丁目6番地

⑱ 発 明 者 大 柳 満 之 滋賀県東浅井郡湖北町馬渡251番地

⑲ 出 願 人 トーレ・シリコン株式 東京都中央区日本橋室町2丁目3番16号
会社

明 細 書

1. 発明の名称

イオン導電性材料およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(A) 1分子中に少なくとも2個のカルボキシル基含有炭化水素基を有するオルガノポリシロキサンと(B) 1分子中に少なくとも2個の水酸基を有するポリオキシアルキレンとを反応させてなる共重合体架橋物と、(C) 周期律表第1族または第2族の金属イオンとからなり、該金属イオンが前記共重合体架橋物中に分散していることを特徴とするイオン導電性材料。

(B) 成分のポリオキシアルキレンが一般式

$\text{HO}-(\text{R}'\text{O})_n-\text{H}$ (式中、 R' は^{アルキレン}炭化水素基、 n は1~100の整数である。)で示されるものである。特許請求の範囲第1項記載のイオン導電性材料。

(B) 成分のポリオキシアルキレンが、一般式

$\text{HO}-(\text{R}'\text{O})_m-\text{R}''$ (式中、 R' は^{アルキレン}炭化水素基、 R'' はアルキル基またはアリール基、 m は1~

100の整数である。)で示される分子鎖片末端のみに^炭水素基を有するポリオキシアルキレンを含むものである。特許請求の範囲第1項記載のイオン導電性材料。

(A) 1分子中に少なくとも2個のカルボキシル基含有炭化水素基を有するオルガノポリシロキサン、

(B) 1分子中に少なくとも2個の水酸基を有するポリオキシアルキレン

本成分中の水酸基のモル数と(A)成分中のカルボキシル基のモル数の比率が(1:10)~(10:1)となるような量。

(C) 周期律表第1族または第2族の金属塩、

(A)成分と(B)成分の合計量100重量部に対して0.5~20重量部、

からなる混合物を、エステル反応用熱媒の存在下に加熱することを特徴とする、イオン導電性材料の製造方法。

(B) 成分のポリオキシアルキレンが一般式

.....

特開平2-80462(2)

$RO-(R^1O)_n-OR^2$ (式中、 R^1 は~~アルキル基~~^{アルキレン}、 n は1~100の整数である。)で示されるものである。特許請求の範囲第4項記載のイオン導電性材料の製造方法。

(B)成分のポリオキシアルキレンが一般式
 $RO-(R^1O)_n-OR^2$ (式中、 R^1 は~~アルキル基~~^{アルキレン}、 R^2 はアルキル基またはアリアル基、 n は1~100の整数である。)で示される分子鎖片末端のみに水酸基を有するポリオキシアルキレンを含むものである。特許請求の範囲第4項記載のイオン導電性材料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はイオン導電性材料およびその製造方法に関する。

[従来の技術および発明が解決しようとする課題]

近年、電池、表示素子(ELC等)等の電子デバイスは、高性能化、小型化、薄型化が一般と進んでいる。それに伴いそれらに用いられるイオン導電性材料も高性能化はもちろんのこと、固体化、

高信頼性、高柔軟性、高成形加工性、耐湿性など種々の高度な要求がなされている。

従来、このようなイオン導電性材料としては、

(1) 電解質を水、水性溶剤または有機溶剤に溶解した電解質溶液:

(2) ベータ・アルミナ($\beta-Al_2O_3$)、窒化リチウム(Li_3N)、ヨウ化リチウム-アルミナ($LiI-Al_2O_3$)、ヨウ化セリウム等の電解質からなる固体電解質材料:

(3) 高分子樹脂マトリックスに陽離子導電性または陰イオン導電性の電解質を溶解、分散させた固体電解質材料:

等が知られている。

しかし、(1)の電解質溶液は、材料に水または有機溶剤等の液体を用いているため、電子デバイス外部への漏洩という問題が常に存在し、この漏洩によりデバイスの性能劣化や周辺部品の損傷を引き起こす場合がある。この欠点を改善するために、電解質溶液中に高分子化合物を混合して糊状あるいはゲル状にしたイオン導電性材料もあるが、

この材料にしても漏洩の危険性を完全に払拭できるものではなかった。また、(2)の固体電解質材料は本質的に高信頼性の長寿命な電子デバイスに適用でき、かつ、小型、薄型化の要求に応じうる材料である。しかし、現状では室温で十分に導電性のある材料は知られておらず、広く実用化されるまでに至っていない。また、(3)の固体電解質材料は本質的に(2)と同様、漏洩という問題が解決されるばかりか、有機高分子特有の高柔軟性、高成形加工性といった優れた特性の付与が困難であるので、前述の電子デバイスの広範な要求に応じうる材料として注目をあびている。かかる固体電解質材料に用いられる高分子のイオン導電性材料に要求される特性としては

(イ) 含有させる電解質(金属塩)の溶解度が十分に大きく、かつ、イオンに解離させる能力が大きいこと、

(ロ) 形成したイオンが高分子マトリックス中を移動しやすいこと、

としてはPEO(ポリエチレンオキシド)等のポリエーテルセグメントを含む無機物が比較的よい導電性を示すため、種々検討がなされている。しかし、PEOの単体を架橋しただけでは分子運動性に限界があり、室温で十分な導電率が得られていない。そこで、この欠点を改良するため、分子運動性の極めて高いシロキサンセグメントとPEOセグメントとを組み合わせた固体電解質の合成が試みられている。例えば、特開昭60-216463号公報、特開昭60-217263号公報および特開昭63-142061号公報にはSi-O-C結合により結合されたシロキサンとPEOとの共重合体の架橋物にリチウムイオン等を分散させてイオン導電性材料としたものが記載されている。しかし、Si-O-C結合は水の存在により容易に切断されるため、材料としての取扱い極めて不便である。また、ソリッドステートアイオニクス(Solid State Ionics), 15, 233 (1985) 等にはポリエチレングリコールを鎖端に有するポリシロキサンを2官能性イソシアートにより架橋固化させ、金属イオンを分散さ

特開平2-80462(3)

せてイオン導電性材料としたものが開示されている。しかし、この場合、十分な強度を出すまで固化するには、 NCO 基の量を OH 基に対して十分に過剰に加えなければならないが、残存した NCO 基は電極などのデバイスに組み込んだ場合、電極材と反応を起こす恐れがあり、実用化には問題があった。さらに、特開昭62-289159号公報にはシリコンと PBO との架橋物の製造方法として白金触媒によるヒドロシリル化反応や放射線（電子線等）の照射による架橋方法を挙げ、これらに、金属イオンを分散させて、イオン導電性材料としたものが開示されている。しかし、これらの方法の場合、まず、白金触媒を用いる場合は、系内に白金が残存することになり、得られた固体電解質は着色を呈するので、表示素子には適さないばかりか、リチウムイオン等のキャリアイオンの移動度を低下させる恐れがあった。また、放射線による架橋方法は以上のような欠点は除去できるが、設備に莫大な費用がかかるため、実用化に至っていない。

の金属イオンとからなり、該金属イオンが前記共重合体架橋物中に分散していることを特徴とするイオン導電性材料に関する。

これについて説明するに、(A)成分のオルゴノポリシリロキサンは、本発明のイオン導電材料の共重合体架橋物を構成する主剤となるものであって、該共重合体架橋物を形成するためには1分子中に2個以上のカルボキシル基含有炭化水素基を有することが必要であり、また、このカルボキシル基含有炭化水素基が結合したシリロキサン単位とそれ以外のシリロキサン単位の比率が0.01~100の範囲内にあるものが好ましい。

本成分の分子構造は直鎖状、分枝状、網状、三次元構造の何れでもよいが、共重合体架橋物の形成の容易さからその半数以上は直鎖状もしくは分枝状であることが好ましい。また、その分子量は特に限定されないが、製造の容易さ、共重合体架橋物としての適度の硬さを得るためには200~500の範囲内にあることが好ましい。

(A)成分のカルボキシル基含有炭化水素基とし

このように、現在まで提案されたポリシリロキサンと他の高分子材料の架橋物からなる固体電解質は、いずれも特性あるいは製造法に欠点を有しており、前述の電子デバイスへの応用としては満足すべきものではなかった。

本発明者はかかる問題点を解決すべく鋭意検討した結果、特定の共重合体架橋物中に特定の金属イオンを分散させてなる材料が、上記のような欠点がなくイオン導電性に優れることを見出し本発明に到達した。

本発明の目的は電極、表示素子などの電子デバイスの固体電解質として好適に使用可能なイオン導電性材料およびその製造方法を提供することにある。

〔課題の解決手段とその作用〕

かかる本発明は、

(A)1分子中に少なくとも2個のカルボキシル基含有炭化水素基を有するオルゴノポリシリロキサンと(B)1分子中に少なくとも2個の水酸基を有するポリオキシアルキレンとを反応させてなる共重合体架橋物と、(C)同素体炭素1族または第II族

では、例えば、一般式 $\text{R}^n\text{OOC-R}^n$ （式中、 R^n はメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキセン基、ヘプチレン基、オクチレン基等の炭数数6~20のアルキレン基またはフェニレン基、ナフチレン基等の炭数数6~20のアリール基である。）で示される基が挙げられ、これらの中でもカルボキシアルキル基が好ましく、カルボキシプロピル基が特に好ましい。(A)成分中のカルボキシル基含有炭化水素基以外の有電基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェニル基等のアラルキル基が例示される。また、ケイ素原子に結合した基としては、少量の水素原子、アルコキシ基が含まれてもよい。経済性および良好な共重合体架橋物の形成性の観点からはケイ素原子に結合したオルガノ基の半数以上はメチル基であることが好ましい。かかるオルゴノポリシリロキサンとしては、例えば、分子鎖両末端がトリメチルシリル基で封鎖されたメチルカルボキレブ

第 80462(4)

ロビルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、分子鎖両末端がトリメチルシロキシル基で封鎖されたメチルカルボキシプロピルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体があげられる。

かかるオルガノポリシロキサンの合成方法としては種々の方法が知られているが、その一つの方法としてはシアノ基を有するオルガノジクロロシランとシアノ基を有さないジクロロシランとを共加水分解して得られる固状物を融媒溶液中でかくはんし、シアノ基がカルボキシル基に転化する反応と開環重合を起させる方法が挙げられる (Polymer Communications, 26, 749 (1985) 参照)。

(B)成分のポリオキシアルキレンは上記(A)成分の架橋剤であり、架橋剤としての働きをするためには、1分子中に少なくとも2個の水酸基を含有することが必要である。本成分の分子構造および化学構造については特に限定されないが、其環状体架橋物の形成の容易さ等から一般式 $HO-(R^0)_n-OH$ (式中、 R^0 は $\text{--CH}_2\text{--}$ または $\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$ 、 n

かかる分子鎖片末端のみに水酸基を有するポリ
オキシアルキレンは上記(A)成分と縮合反応し、
共重合体架橋物中にポリオキシアルキレンのグラ
フト鎖を形成させる働きをする。本発明において
は、かかるグラフト鎖が若干存在した方がイオン
導電性が向上する傾向にある。かかる分子鎖片末
端のみに水酸基を含有するポリオキシアルキレン
は上式中、 R^* は上記と同様な^{アルキレン}低分子鎖片
であり、 R^* はメチル基、エチル基、プロピル基等
のアルキル基；フェニル基、ナフチル基等のアリ
ール基である。

本発明のイオン導電性材料は、上記のような(A)成分と(B)成分とを反応させてなる共重合体架橋物と(C)固相体表面に接または第Ⅱ層の金属イオンからなるものであるが、この共重合体架橋物は、主に(A)成分中のカルボキシル基と(B)成分中の水酸基とのエステル化反応によって形成されるものである。その反応手段としてはカルボキシル基と水酸基との反応に用いられている従来公知の反応手段、例えば、ルイス酸等のエステ

は1~100の範囲である。)で示される分子鎖末端に水酸基を有するポリオキシアルキレンが好ましい。かかるポリオキシアルキレンは上式中、 R^1 は、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシルン基、ヘプテレン基等のアルキレン基またはアラルキレン基、フェニル基、ベンジル基等のアラルキレン基、ポリビニル基またはアラルキレン基とポリビニル基の複合基等の炭化水素基である。aは1~100の範囲内であり、5~20の範囲内であることが好ましい。

(B)成分は上記のような1分子中に少なくとも2個の水酸基を有するポリオキシアルキレンであるが、より高いイオン導電性を要求される場合には、このポリオキシアルキレンに一般式 $\text{HO}-(\text{R}^2\text{O})_m-\text{R}^1$ (式中、 R^2 は $\text{--CH}_2\text{--}$ または $\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$ 、 R^1 はアルキル基またはアリール基、 m は1~100の整数である。) で示される分子断片末端のみに水酸基を有するポリオキシアルキレンと含有するものであることが好ましい。

ル化反応触媒を使用し、常温または加熱下に反応させる方法が利用できる。

(C)成分はイオン導電性付母剤であり、これは、周期律表第1族または第2族に属するものであればよく特に限定されない。かかる金属イオンとしてはリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム等の金属イオンが例示される。これらの中でも単位体積あるいは単位重量当りのエネルギー密度を大きくするためにはリチウムイオンが好ましい。また、本発明のイオン導電性材料を電池などに適用する場合、用いられる電極材と同種のイオン（例えば、電極材がリチウムの場合はリチウムイオン）を選択する必要がある。

かかる(C)成分は、通常、金属塩の形態で使用される。金属塩の種類としては、いずれでもよいが、イオン導電性を高めるためには過塩素酸リチウム(LiClO₄)、六フッ化リチウム(LiBF₆)、リン六フッ化リチウム(LiPF₆)、三フッ化メタンスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)、五フッ化リチウム(LiF₅)等が好ましい。

特開平2-80462(5)

また、その分岐度は共重合体架橋物中のオキシアルキレン基のモル数〔RO〕に対する直のモル数〔S〕（例えば〔LiC₂₀〕等）比〔S〕/〔RO〕は0.005～0.25とすることが好ましく、より好ましくは0.01～0.05である。これは〔S〕/〔RO〕が0.25を越えると金属塩が均一に分散し難くなり、また0.005未満になると高いイオン導電性が初得となるからである。

本発明のイオン導電性材料は、一般のカルボキシル基を有する化合物と水酸基を有する化合物とのエステル化反応に使用されている従来公知の技術手段および高分子物質中に金属塩を分散させる従来公知の技術手段を組み合わせたことによって容易に製造される。これらの1例を挙げれば、例えば(A)成分と(B)成分との混合物に硫酸、塩酸等のルイス酸を添加し、室温下または加熱下にエステル化反応させることにより、(A)成分と(B)成分とからなる共重合体架橋物を造り、これを有機溶剤に溶解させた後、(C)成分を混合し分散させる方法、(A)成分～(C)成分からなる混合物にル

イス酸を添加し、これをエステル化反応により架橋して、(A)成分と(B)成分とからなる共重合体架橋物を造ると同時に(C)成分を分散させる方法が挙げられるが、本発明のイオン導電材料を製造するには、次のような製造方法が好ましい。

すなわち、

(A)1分子中に少なくとも2個のカルボキシル基含有炭化水酸基を有するオルガノポリシロキサン

(B)1分子中に少なくとも2個の水酸基を有するポリオキシアルキレン

本成分中の水酸基のモル数と(A)成分中のカルボキシル基のモル数の比率が
(1:10)～(10:1)となるような量、

(C)両開体架橋剤または第3者の金属塩、

(A)成分と(B)成分の合計量100重量部に対して0.5～20重量部、

からなる混合物を、エステル化反応触媒の存在下に加熱するという方法である。

これについて説明するに、ここで使用される

(A)成分と(B)成分は前記イオン導電性材料の説明の項で詳述した(A)成分と(B)成分と同じである。

(B)成分の配合割合は本成分中の水酸基のモル数と(A)成分中のカルボキシル基のモル数の比が(1:10)～(10:1)の範囲内であり、(1.0:1.2)～(1.2:1.0)の範囲内が好ましい。これは(A)成分と(B)成分はいずれの比率でもエステル化反応が起こり、固体化した共重合体架橋物が得られるが、(A)成分中のカルボキシル基のモル数(B)成分中の水酸基の比率が大巾に異なると本発明のイオン導電性材料中に未反応のカルボキシル基または水酸基が残存した状態となる傾向にある。このようにして得られたイオン導電性材料を電池等に応用した場合には、電極材との反応等の弊害が起こることが予想されるので、好ましくない。

(C)成分は前記イオン導電性材料の説明の項で詳述した(C)成分と同じであり、その配合量は(A)成分と(B)成分との合計量100重量部に対して0.5～20重量部である。これは0.5重量部未満

になるとイオン導電性が低下し実用に供さなくなるからであり、一方、20重量部を越えると均一な混合物として得られないからである。

この方法においては(A)成分～(C)成分からなる混合物をエステル化反応用触媒の存在下に加熱するのであるが、ここで使用されるエステル化反応用触媒は特に限定されず、一般にカルボキシル基を有する化合物と水酸基を有する化合物とのエステル化反応に使用されている公知のエステル化反応触媒、例えば、硫酸、塩酸、磷酸等が使用される。また、加熱はエステル化反応を促進すると同時にエステル化反応によって発生した副生物である水を除去するための技術手段であり、その温度は通常150℃以下である。

また、この架橋反応は一般に有機溶剤中で行うことが有利である。かかる有機溶剤は、(A)～(C)成分を溶解あるいは分散し得るものであり、かつ、(A)成分と(B)成分とのエステル化反応を阻害しないものであればよく、特に限定されない。かかる有機溶剤としては、例えばテトラヒドロフ

禁聞字-80462 (6)

ラン。ジオキササン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドが挙げられる。トバッカード社製(4192A)により $5\text{ Hz} \sim 13\text{ MHz}$ の交流電圧を印加し、複素インピーダンス法によ

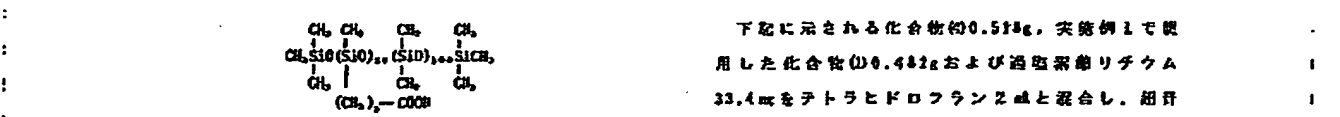
また、このエステル化反応は副生物として水を生成するので、最終的には本発明のイオン導電性材料を減圧下に置くことが好ましく、例えば常圧下に有機溶剤の沸点以下でエステル化反応をある程度進行させた後に、有機溶剤を蒸発させ、しかる後に減圧下で加熱し、生成した水の除去とエステル化反応の定結を同時に行う方法が推奨される。

【実施例】

以下、実施例にて、本発明をより詳細に説明す

8. 材料 イオン交換膜の測定は次の方法で行った。

イオン導電性材料をフィルム状に成形し、測定用試料とした。この試料の厚さをマイクロメーターで測定した後、試料の両面に直径1cmの内形プレート状の白金電極を密着し、この全体を任意の温度に設定できる減圧容器内に設置し、 10^{-5} Torr以下の高真空まで減圧して試料の状態が十分に平衡に達した後、ヒューター（温度ヒューレン



化合物例：



実施例 2

実施例 1 で使用した化合物 (I) 0.514 g、化合物 (II) 0.239 g、下記に示される化合物 (III) 0.247 g および過塩素酸リチウム 33.2 mg をテトラヒドロフラン 2 ml と混合し、超音波を照射して十分に溶解せしめ、実施例 1 と同様な加熱乾燥処理を行ったところ、0.3 mm の厚さの透明なフィルムを得た。さらに、イオン導電率を測定したところ、25℃で $7.8 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の値が得られた。

実施例 4

上記の化合物 (I) 0.442 g、化合物 (II) 0.274 g、化合物 (III) 0.284 g および過塩素酸リチウム 31.7 mg をテ

化合物(4)：



実施例3

ラン、ジオキサン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドが挙げられる。また、このエステル化反応は微生物として本を

生成するので、最終的には本発明のイオン導電性 実施例 1

材料を減圧下に置くことが好ましく、例えば常圧下に有機溶剤の沸点以下でエステル化反応をある程度進行させた後に、有機溶剤を蒸発させ、しかる後に減圧下で加熱し、生成した水の除去とエステル化反応の完結を同時に行う方法が推奨される。

【実施例】

以下、実施例にて、本発明をより詳細に説明する。

なお、イオン導電率の測定は次の方法で行った。イオン導電性材料をフィルム状に成形し、測定用試料とした。この試料の厚さをマイクロメーターで測定した後、試料の両面に直径1cmの内形プレート状の白金電極を装着し、この全体を任意の温度に設定できる減圧容器内に設置し、 10^{-3} Torr以下の高真空で減圧して試料の状態が十分に平

下記に示される化合物 (I) 0.590 g、化合物 (II) 0.410 g および過塩素酸リチウム 28.4 mg をテトラヒドロフラン 2 ml と混合し、超音波を照射して十分に溶解させた。この溶液を 3 cm 四方のテフロン製の皿に流し込み、ホットプレート上で 120℃ で 2 時間加熱した後、真空乾燥器にて 140℃ で 4 日間真空乾燥したところ、0.3 mm の厚さの透明なフィルムを得た。このフィルムの紫外吸収スペクトルを調べたところ、水酸基に由来するピークが認められないことと、カルボニル基に由来するピークが 1740 cm^{-1} に位置することから、エステル化反応はほぼ完全に行われていることがわかった。フィルムのイオン導電率を測定したところ、25℃ で $5.6 \times 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の値が得られた。各測定温度と導電率の関係は図 1 に示すとおりである。

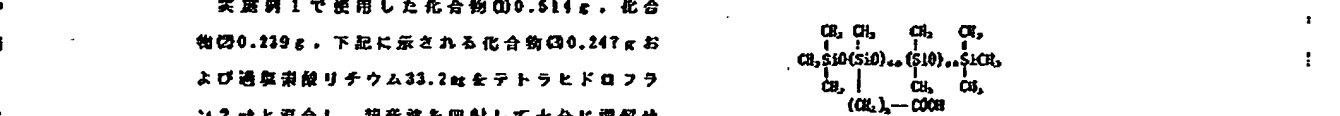
1 酸に遊した炭、LCRメーター（横河ヒューレツ） 化合物(1) :

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\
 | \quad | \quad | \quad | \\
 \text{CH}_3\text{SiO}(\text{SiO})_n\text{SiCH}_3 \\
 | \quad | \quad | \quad | \\
 \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\
 (\text{CH}_2)_2-\text{COOH}
 \end{array}$$

化合物(2):

$$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$$

实例 2 化合物 1:



しめ、実施例1と同様な加熱乾燥処理を行ったと

こゝろ、0.3mmの厚さの透明なフィルムを得た。さらに、イオン導電率を測定したところ、25℃で $7.8 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の値が得られた。

化合物(9)：

$$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6-\text{CH}_3$$

実施例3

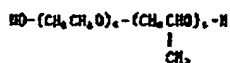
上記の化合物(9)0.442g、化合物(10)0.274g、化合物(11)0.284gおよび過塩素酸リチウム31.7mgをテトラヒドロフラン2mlと混合し、超音波を照射して十分に溶解せしめ、実施例1と同様な加熱処理を行ったところ、0.3mmの厚さの透明なフィルムを得た。イオン導電率を測定したところ、25℃で $3.4 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の値が得られた。

特開平2-80462(7)

実施例5

上記の化合物(1)0.530g、下記に示される化合物(2)0.470gおよび過塩素酸リチウム28.4mgをテトラヒドロフラン2mlと混合し、超音波を照射して十分に溶解せしめ、実施例1と同様な加熱乾燥処理を行ったところ、0.3mmの厚さの透明なフィルムを得た。イオン導電率を測定したところ、25℃で $1.5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の値が得られた。

化合物(2):



実施例6

上記の化合物(1)0.59g、化合物(2)0.410gおよび三フッ化メタンスルホン酸リチウム28.4mgをテトラヒドロフラン2mlと混合し、超音波を照射して十分に溶解せしめ、実施例1と同様な加熱乾燥処理を行ったところ、0.3mmの厚さの透明なフィルムを得た。イオン導電率を測定したところ、25℃で $1.3 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の値が得られた。

【発明の効果】

本発明のイオン導電性材料は、(A)成分と(B)成分とからなる特定の共重合体架橋物中に(C)成分の金属イオンが分散しているので室温で高いイオン導電性を示し、これを電子デバイス等へ適用した際には腐蝕、副作用等の弊害がない等の特徴を有する。したがって高信頼性の製品が得られるほか、無色透明のため幅広い用途が期待できる。また、その製造方法は、簡便で、省エネルギー性等に優れるほか、設備投資に必要な経費が低減できる等の特徴を有する。

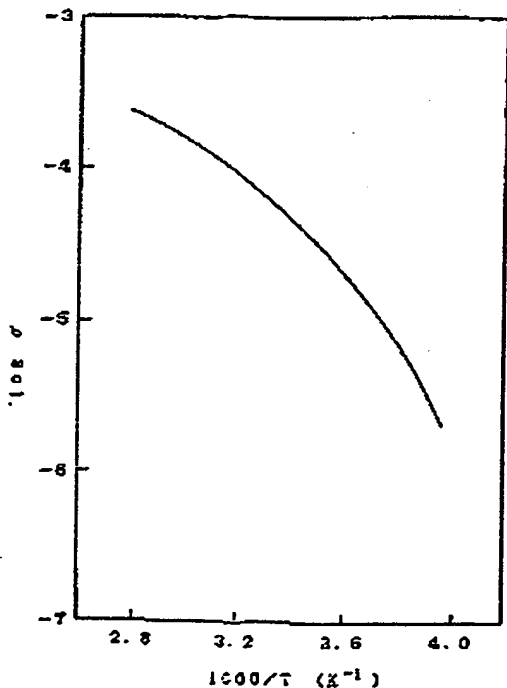
4. 図面の簡単な説明

図1は本発明の実施例1で得られたイオン導電性材料の測定温度と導電率の関係を示したものである。なお、図1においてYはイオン導電率であり、Tは絶対温度である。

特許出願人

トーレ・シリコン株式会社

図 1



特許出願書

平成元年 4月21日

特許庁長官 吉田 文雄 殿

1. 事件の表示

昭和63年 特許 第221956号

2. 発明の名称

イオン導電性材料およびその製造方法

3. 特許とする者

事件との関係 特許出願人

郵便番号 103

住所 東京都中央区日本橋区町二丁目3番16号

名称 トーレ・シリコン株式会社

代表者 森 中 正 巳

(連絡先 電話0430-21-3101特許部)

4. 補正命令の日付

自発

5. 補正により増加する発明の数

なし

6. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」(「発明の詳細な説明」の欄)

ならびに図面

.....

特開平2-80462(8)

7. 修正の内容

(1) 明細書中

(1) 特許請求の範囲を別紙の通り修正する。

(2) 第6頁第17行

「15」を「15」と修正する。

(3) 第10頁第1行

「一般式R¹OC-R²」を「一般式R¹OC-R²」と修正する。

(4) 第10頁第1行

「R¹」を「R¹」と修正する。

(5) 第10頁第4行

「炭素数6〜20」を「炭素数1〜8」と修正する。

(6) 第10頁第6行

「アリール基」を「アリーレン基」と修正する。

(7) 第11頁第3行

「シクロロシラン」を「オルガノシクロロシラン」と修正する。

(8) 第11頁第20行

「R¹OC(R²)n-OH」を「R¹OC(R²)n-H」と修正する。

化合物(2)0.410g、硫酸0.1mgおよび過塩素酸リタウム28.4mg」と修正する。

(14) 第20頁第8行

「溶解させた」を「溶解させた」と修正する。

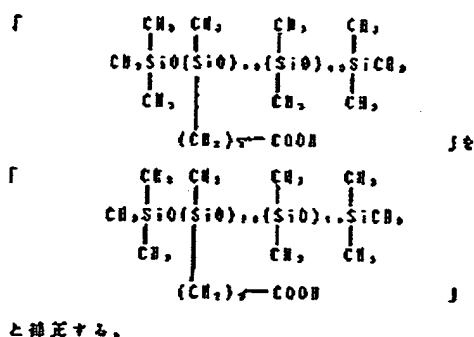
(15) 第21頁第10行〜第11行

「化合物(3)0.247g」と「および」の間に「硫酸0.1mg」を挿入する。

(16) 第22頁第2行

「化合物(1)0.482g」と「および」の間に「硫酸0.1mg」を挿入する。

(17) 第22頁第9行〜第12行



(9) 第12頁第5行〜第6行

「ヘプタレン基等のアルキレン基」を「ヘプタレン基等の炭素数1〜8のアルキレン基」と修正する。

(10) 第13頁第9行〜第11行

「R³はノナル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基である」と「R³はノナル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1〜8のアルキル基；フェニル基、ナフチル基等の炭素数6〜20のアリール基である」と修正する。

(11) 第15頁第7行

「イオン導電性」を「イオン導電率」と修正する。

(12) 第17頁第10行〜第11行

「モル比(8)成分中の」を「モル比と(8)成分中の」と修正する。

(13) 第20頁第5行〜第6行

「下記に示される化合物(1)0.590g、化合物(2)0.410gおよび過塩素酸リタウム28.4mg」を「下記に示される化合物(1)0.590g、

(18) 第22頁第14行〜第15行

「上記の化合物(4)0.442g、化合物(2)0.274g、化合物(3)0.284gおよび」を「実施例3で使用した化合物(4)0.442g、実施例1で使用した化合物(2)0.274g、実施例2で使用した化合物(3)0.284g、硫酸0.1mgおよび」に修正する。

(19) 第23頁第2行〜第3行

「上記の化合物(1)0.530g、下記に示される化合物(5)0.470gおよび」を「実施例1で使用した化合物(1)0.530g、下記に示される化合物(5)0.470g、硫酸0.1mgおよび」に修正する。

(20) 第20頁第19行

「図1」を「図4」と修正する。

(21) 第23頁第13行〜第14行

「上記の化合物(1)0.59g、化合物(2)0.410gおよび」を「実施例1で使用した化合物(1)0.590g、化合物(2)0.410g、硫酸0.1mgおよび」に修正する。

特開平2-80462(9)

別紙

(22) 第24頁第3行～第4行

「高いイオン導電性を示し、これを電子デバイス等へ適用した際には」を「高いイオン導電率を示すという特徴を有し、またこれを電子デバイス等へ適用した際には」と修正する。

(23) 第24頁第12行

「図1」を「第1図」と補正する。

(24) 第24頁第14行

「図1」を「第1図」と補正する。

(11) 図面を別紙の通り補正する。

紙のイオン導電性材料。

(4)(A)1分子中に少なくとも2個のカルボキシル基含有炭化水素基を有するオルガノポリシロキサン、

(B)1分子中に少なくとも2個の水酸基を有するポリオキシアルキレン

本成分中の水酸基のモル数と(A)成分中のカルボキシル基のモル数の比率が(1:10)～(10:1)となるような量、

および

(C)周期律表第1族または第11族の金属塩

(A)成分と(B)成分の合計量100重量部に対して0.5～20重量部、

からなる混合物を、エステル化反応用触媒の存在下に加熱することを特徴とする、イオン導電性材料の製造方法。

(5)(B)成分のポリオキシアルキレンが、一般式 $\text{EO}-(\text{R}^2\text{O})_n-\text{H}$ (式中、 R^2 はアルキレン基、 n は1～100の整数である。)で示されるものである。特許請求の範囲第4項記載のイオン導電性材料の製造方法。

(6)(B)成分のポリオキシアルキレンが、一般

特許請求の範囲

(1)(A)1分子中に少なくとも2個のカルボキシル基含有炭化水素基を有するオルガノポリシロキサンと(B)1分子中に少なくとも2個の水酸基を有するポリオキシアルキレンとを反応させてなる共重合体無機物と、(C)周期律表第1族または第11族の金属イオンとからなり、該金属イオンが前記共重合体無機物中に分散していることを特徴とするイオン導電性材料。

(2)(B)成分のポリオキシアルキレンが一般式 $\text{EO}-(\text{R}^2\text{O})_n-\text{H}$ (式中、 R^2 はアルキレン基、 n は1～100の整数である。)で示されるものである。特許請求の範囲第1項記載のイオン導電性材料。

(3)(B)成分のポリオキシアルキレンが、一般式 $\text{EO}-(\text{R}^2\text{O})_n-\text{R}^3$ (式中、 R^2 はアルキレン基、 R^3 はアルキル基またはアリール基、 n は1～100の整数である。)で示される分子断片末端のみに水酸基を有するポリオキシアルキレンを含有するものである。特許請求の範囲第1項記

式 $\text{EO}-(\text{R}^2\text{O})_n-\text{R}^3$ (式中、 R^2 はアルキレン基、 R^3 はアルキル基またはアリール基、 n は1～100の整数である。)で示される分子断片末端のみに水酸基を有するポリオキシアルキレンを含有するものである。特許請求の範囲第4項記載のイオン導電性材料の製造方法。

.....

特開平2-80462 (10)

図 1 (a)

